

СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКЛА

А.А. Кобякова

alinka_kobyakova@mail.ru

Научный руководитель: Казьмина О.В., д.т.н., профессор ТСН,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Актуальность очистки сточных вод обусловлена необходимостью решения одной из наиболее важных экологических проблем. В данной работе предлагается решение вопроса разработки сорбентов для очистки сточных вод, полученных на основе такого распространенного вида твердых отходов как стеклобой. Выбор тоберморитового сорбента основан на том, что дисперсные гидросиликаты кальция имеют высокоразвитую поверхность и особенность структуры, которая позволяет рассматривать их в качестве эффективных экологически безопасных сорбентов.

Цель работы – синтез тоберморитового сорбента на основе отходов лампового и листового стекла и оценка его эффективности для очистки вод от ионов тяжелых металлов (меди, цинка, никеля).

Для достижения цели были поставлены задачи:

Синтезировать тоберморит из смеси на основе отходов листового стекла гидротермальным (автоклавным и безавтоклавным) и механохимическим способами.

Исследовать физико-химические характеристики полученных сорбентов.

Провести сравнительный анализ методов синтеза тоберморита.

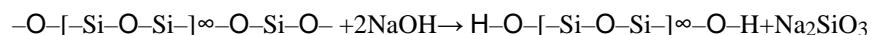
Тоберморитовая группа является представителем цепочечных силикатов, минерал относится к низкоосновным силикатам кальция с общей формулой $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{2n}\text{H}_2\text{O}$ (где n меняется от двух до восьми молекул). В природе данный силикат образуется в результате метаморфизма карбонатных пород и обычно имеет белый или светло-розовый оттенки, полупрозрачный с шелковистым блеском [1]. Тобермориты имеют слоистое строение и отличаются друг от друга количеством межслоевой воды и межслоевыми расстояниями: тоберморит 14 Å (пломбьерит), тоберморит 11,3 Å, тоберморит 9,3 Å (риверсайдит). Искусственный аналог тоберморита синтезируется при взаимодействии портландцемента с водой и играет важную роль в процессе схватывания цемента, также его можно получать на основе различных видов отходов [2–4]. Молекулярная модель тоберморита представлена слоями бесконечных цепочек тетраэдрических группировок $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые, соединяясь между собой, чередуются со слоями оксида кальция, выстраиваясь в упорядоченную структуру. В свободных полостях структуры располагаются молекулы воды. Отличительной особенностью синтетических гидросиликатов кальция от природных являются следующие факторы: регулируемая степень дисперсности, однородность по составу и строению, низкое содержание примесей. Особенность структуры минерала позволяет использовать его в качестве ионообменного материала. Высокорастворимая поверхность дисперсных порошков гидросиликатов делает их эффективными экологически безопасными сорбентами различных веществ.

По результатам ранее проведенных исследований установлен компонентный состав смеси для получения тоберморита на основе отходов лампового стекла. Состав включает (мас. %): отходы лампового стекла в количестве 54,4–54,5; гашеную известь 38,5–42,4 и гидроксид натрия 2,0–3,3, а также железосодержащий шлам – 5 [8–9]. Дальнейшие исследования направлены на определение наиболее оптимального и экономичного метода синтеза гидросиликатов кальция. Из-за отсутствия отдельного сбора отходов стекла, отличающихся по химическому составу и цвету, в работе использована шихта как в виде смеси лампового и листового стекла, так и отдельных видов стеклобоя. Предварительно подготовленные смеси прессовались в виде таблеток диаметром 35 мм. Оценка синтезированного тоберморита проводилась по данным рентгенофазового анализа.

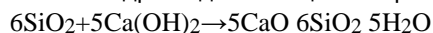
При использовании *гидротермального автоклавного синтеза* из сырьевой смеси прессовались таблетки ($d = 30 \text{ mm}$), которые проходили автоклавную обработку в течение пяти часов при температуре 190°C и давлении 10 атм. Данные параметры автоклавирования предварительно подобраны экспериментально [5–8].

Химические процессы, протекающие при термообработке, можно представить в следующем виде:

1. На первой стадии щелочного взаимодействия происходит разрыв кремнекислородного каркаса стекла, в результате чего стекло разрушается.



2. На второй стадии синтеза гидросиликатов кальция в первую очередь происходит взаимодействие активного кремнезема стекла с гидроксидом кальция и образование тоберморита.



По результатам рентгенофазового анализа установлено образование низкоосновных гидросиликатов кальция, что было дополнительно подтверждено результатами дифференциально-термического анализа. На термограмме образца наблюдаются три эндозффекта, связанные со следующими процессами: 90–113 °С – дегидратация низкоосновных гидросиликатов кальция; 440–455 °С – разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 670–714 °С – разложение мелкодисперсного CaCO_3 . Пик, связанный с разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, практически отсутствует (рис. 1). Это указывает на то, что весь гидроксид кальция вступил во взаимодействие с образованием гидросиликатов кальция, что подтверждается данными РФА (рис. 2). Также на термограмме образца наблюдается экзозффект 700–750 °С, указывающий на кристаллизацию волластонита из минералов тоберморитовой группы.

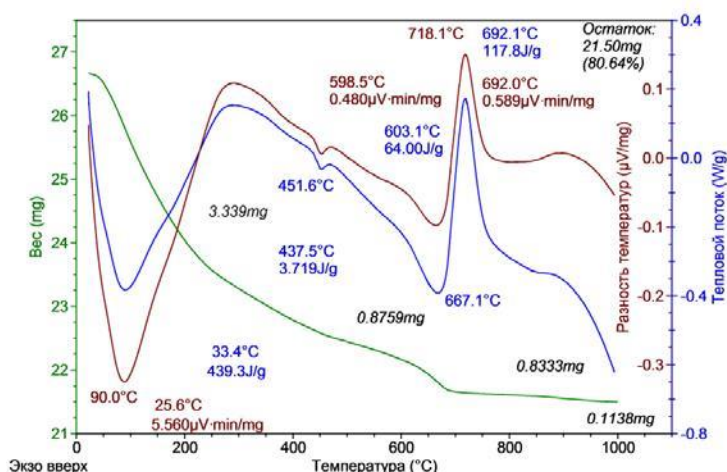


Рисунок 1. Термограмма образца, синтезированного автоклавным способом

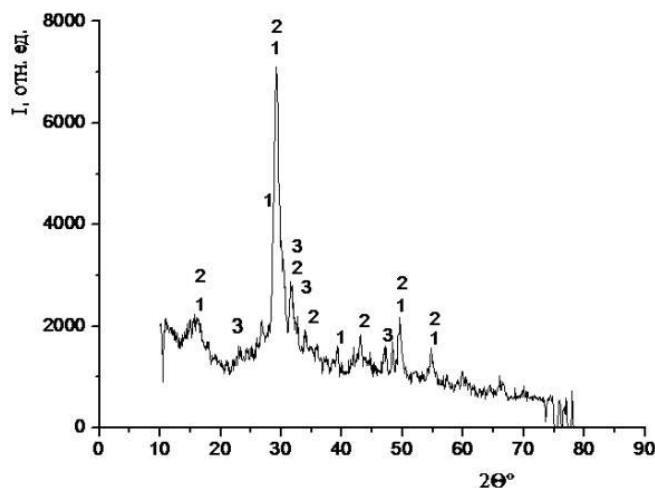


Рисунок 2. Рентгенограмма образца, полученного автоклавным способом: 1- тоберморит ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$); 2-пломбьерит ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 3-риверсайдит ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 4- кальцийнатриевый гидросиликат ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

При использовании гидротермального безавтоклавного синтеза подготовленную шихту смешивали с дистиллированной водой (т/ж–1/3). Химический процесс проходил при нормальном атмосферном давлении и температуре 90°C в течение 2 часов, с последующим выпариванием химически несвязанной воды. Сушка осадка проходила при температуре 120–130 °С продолжительностью два часа. Условия синтеза были подобраны путем изучения существующих на данный момент методов синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция [9]. Согласно рентгенограмме в составе образца

не обнаружено тоберморита, но были обнаружены пики, соответствующие непрореагировавшему гидроксиду кальция. Для применения данного метода синтеза требуется проведение дополнительных исследований.

При использовании механохимического метода синтез тоберморита осуществлялся путем активации суспензии (т/ж~1/1) в планетарной мельнице (Pulverisette-6). Продолжительность процесса при частоте вращения 450 об/мин составила сорок минут. Механическая активация была выбрана как более выгодный с экономической точки зрения способ синтеза, так как он способствует ускорению протекания синтеза при отсутствии автоклавной обработки смеси [10]. По результатам проведенного рентгенофазового анализа на рентгенограмме образца присутствовали пики, относящиеся к минералам тоберморитовой группы. Однако наиболее интенсивные пики свидетельствовали о наличии не-прореагировавшего компонента – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким образом, данный способ позволяет синтезировать тоберморит, но требуется проведение дополнительных исследований по определению оптимального режима синтеза.

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность синтеза тоберморитовых сорбентов, пригодных для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, на основе отходов листового стекла, что делает возможным проведение синтеза из отходов силикатного стекла различного вида;
2. Проведение гидротермального безавтоклавного синтеза является нецелесообразным из-за отсутствия на рентгенограмме пиков, соответствующих низкоосновным гидросиликатам кальция;
3. Синтез минералов тоберморитовой группы механохимическим способом требует подбора наиболее оптимальных условий из-за невысокой интенсивности пиков, соответствующих синтезируемому соединению;
4. Сравнительный анализ способов синтеза тоберморита автоклавным, гидротермальным и механохимическим методом по результатам рентгенофазового анализа показал, что эффективный сорбент тоберморитовой группы для очистки сточных вод можно получить только путем автоклавной обработки исходной смеси разработанного состава;

Список литературы

1. Либау Ф. Структурная химия силикатов / Ф. Либау. – Москва : Мир, 1988. – 416 с.
2. Coleman N.J. Interactions of Cd (II) with waste_derived 11 C tobermorites // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 48. – P. 62–70.
3. Reinik J., Heinmaa I., Mikkola J.P., Kirso U. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 669–676.
4. Coleman N.J., Trice C.J., Nicholson J.W. 11 C tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: a feasibility study // Int. J. Miner. Process. – 2009. – V. 93. – P. 73–78.
5. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов / П.И. Боженков. – Ленинград : Стройиздат, 1978. – 368 с.
6. Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов. пат. Рос. Федерация №2060814; заявл. 09.02.1993; опубл. 27.05.1996; Бюл. № 17. – 3 с.
7. Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В. Синтез тоберморита на основе промышленного стеклобоя. Перспективы развития фундаментальных наук: Труды IX Междунар. конф. студентов и молодых учёных. – Томск, 2012. – С. 420–422.
8. Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Том 324, №3. – С. 137–141.
9. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов : дис...док. тех. наук. – М., 2014. – 328 с.
10. Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов. Пат. Рос. Федерация №2060814; заявл. 09.02.1993; опубл. 27.05.1996; Бюл. № 17. – 3 с.